

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

昭60-51625

⑯ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公開	昭和60年(1985)3月23日
C 03 B 37/018		6802-4G		
		7344-4G		
C 03 C 1/02		6674-4G		
// C 03 B 20/00		7344-4G	審査請求	未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 透明ガラス体の製造方法

⑲ 特 願 昭58-156350

⑳ 出 願 昭58(1983)8月29日

㉑ 発 明 者	堀	文	明	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地	日本電信電話公社茨城電気通信研究所内
㉒ 発 明 者	中	原	基	博	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地
					日本電信電話公社茨城電気通信研究所内
㉓ 発 明 者	大	森	保	治	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地
					日本電信電話公社茨城電気通信研究所内
㉔ 出 願 人	日本電信電話公社				
㉕ 代 理 人	弁理士	杉村	曉秀	外1名	

## 明 細 書

1. 発明の名称 透明ガラス体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ガラス微粒子を出発材に付着、堆積させてガラス微粒子の集合体を形成する工程と、ガラス微粒子の集合体を高温度中で熱処理して透明ガラス化する工程とを含む透明ガラス体の製造方法において、該ガラス微粒子の集合体を熱処理する際の雰囲気として、 $D_2$  または  $D_2O$  を含んだ雰囲気とすることを特徴とする透明ガラス体の製造方法。

3. 発明の簡単な説明

本発明は石英系ガラス中の  $OH$  基をアイソトープ置換 ( $OH \rightarrow OD$ ) した光ファイバ用母材とし

つて光ファイバの使用波長域である  $0.9 \sim 1.9 \mu m$  帯での初期損失(放射線を照射する前の損失)を増加するので、放射線照射による損失増大は小さいが全損失は大きくなるという問題がある。そこでこの分野では  $OH$  基を  $OD$  基に置換することにより  $OH$  基による吸収の波長帯をずらし初期損失が小さく、かつ耐放射線特性に優れた光ファイバが望まれている。

光ファイバ中に含有される  $OH$  基を  $OD$  基に置換する方法として、従来は光ファイバ(通常のファイバはファイバ表面を保護する目的でシリコン樹脂などで被覆されているが、何も被覆されていないファイバを裸ファイバと称している)を  $D_2$  ガス雰囲気中で熱処理する方法や、トリフオーム



## 特開昭60- 51625 (2)

する時間が長い。例えば外径 2.8 mm のファイバを O H → O D 置換する場合、5 ~ 10 時間を要する。さらに銅ファイバで O H → O D 置換を行うので別工程で酸処理を行う必要があり、取り扱いが困難である。

従前の方法では、置換されたプリフォームをファイバ化するので、ファイバ表面にシリコーンを被膜でき、また長尺 O D ファイバが製造可能であるが、置換に要する時間が著しく長い欠点がある。例えば外径 1.0 mm のプリフォームを中心部まで置換する場合、40 ~ 50 時間を要する。

本発明はこれらの欠点を解決するため、ガラス微粒子を形成する工程と、これを熱処理する工程から成る透明ガラス体の製造方法において、熱処理の雰囲気として D<sub>2</sub>O または D<sub>2</sub> を含んだ雰囲気とするものであり、以下本発明を光ファイバの製造に適用した例を図面を用いて詳細に説明する。

第 1 図は本発明の一実施例の概略図であつて、1 はガラス微粒子の集合体（以下多孔質母材と称す）、2 は発熱体、3 は加熱炉の本体、4 は発熱

体、5 は D<sub>2</sub>O を充塞した容器、6 は D<sub>2</sub>O、7 は D<sub>2</sub>O の温度を制御する温度調節器、8 はキャリアーガス導入口、9 は D<sub>2</sub>O の蒸気を加熱炉の中に送り込む配管、10 は配管 9 を加熱するヒータ、11 は He ガス導入口、12 は脱水剤の導入口、13 は排気口、14 は回転および上下移動装置である。

多孔質母材 1 を製造する方法には、気相軸付け法と外付け法があるが、本発明は多孔質母材 1 の製造方法に限定されるものでない。また多孔質母材 1 を製造する原料としては、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、三塩化リンなどのハロゲン化合物やアルキルシリケート（ケイ酸の部分または完全アルキルエステル）、さらには水晶を粉砕したもの等ガラス化可能なものであれば例でもよく、特に限定されるものではない。

つぎに第 1 図の実施例によつてアイソトープ置換（O H → O D）を行う手順を説明する。

多孔質母材 1 を加熱炉 3 の内部に導入して He ガス導入口 11 から He ガスを炉内に導入する。

つぎに発熱体 4 により炉内を所望の温度に上げる。所望の温度になつた後、キャリアーガス導入口 9 からキャリアーガスを流して D<sub>2</sub>O の蒸気を配管 8 を経て炉内に送り込む。ここで D<sub>2</sub>O は温度調節器 7 により所望の温度に制御される。

多孔質母材 1 はガラス微粒子の集合体であり、その体積の約 0 ~ 5 割が微小な空孔で占められているので、D<sub>2</sub>O の蒸気は多孔質母材 1 の中心まで非常に短時間で拡散する。従つて本発明によるアイソトープ置換においては、透明なガラス中の O H 基を O D 基に置換する従来の法に比べて著しく時間を短縮することができる。

従来、多孔質母材に含有される O H 基を減少させるには、多孔質母材を 0.1% または 800% 雰囲気

雰囲気 0.1% または 800% 雰囲気にするのはよい。0.1% または 800% は第 1 図において脱水剤導入口 12 から流す。

つぎに本発明の実施例について述べる。

気相軸付け法で製造した外径 6.0 mm、長さ 800 mm の SiO<sub>2</sub> - GeO<sub>2</sub> 多孔質母材 1 を加熱炉 3 の中に導入して、回転装置 14 により 10 rpm で回転させた。加熱炉 3 内に導入口 11 から He ガスを 5 l/分流すと同時に、発熱体 4 に通電し炉内を 1000℃ に保持した。つぎに温度調節器 7 により 60℃ に保持した D<sub>2</sub>O を 600 cc/分の He ガスでバブリングし、その蒸気を配管 8 を経て炉内に導入した。この際ヒータ 10 で配管 8 を 100℃ に保持し、D<sub>2</sub>O 蒸気の凝化を防いだ。多孔質母



特開2004-51625 (B)

Aで示す。

また前記実施例において1000℃の焼結処理に0.4gのみを6000分施し、1500℃の透明ガラス化では0.4gをストップして、80℃に保持したD<sub>2</sub>Oを6000分のH<sub>2</sub>でパブリッシングし、D<sub>2</sub>O雰囲気中でガラス化処理を行つて得た光ファイバの損失特性を第2図に曲線Bで示す。

第2図に示す曲線Cは通常の気相軸付け法で作製した光ファイバの損失特性である。第2図から各光ファイバのOH基、OD基含有量を求めた結果、特性曲線AはOD基が0.96 ppm、特性曲線BはOD基が100 ppm、特性曲線CはOH基が80 ppmであり、本発明がOD基を含有させる方法として使われていることが明らかになった。また特性曲線BからOD基が100 ppm含有されても波長0.85 μm帯、1.1 μm帯、1.5 μm帯に損失8 dB/Km以下の低損失域が存在することが明らかになった。これはOD基による光吸収位置が、OH基の光吸収位置より長波長側にシフトするためである。OH→OD置換による光吸収波長の関係は

単純な調和振動を仮定すると次式のように表わせる。

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} \quad (1)$$

ここで、 $\nu_H$ 、 $\nu_D$ は、OH、ODの吸収波数、 $\mu_D$ 、 $\mu_H$ は、D、Hの有効質量である。(1)式より求めたOD基の吸収波長と第2図の特性曲線Bから実測した吸収波長を表-1に示す。

表-1

OH基波長 (μm)	OD基波長 (μm)	
	計算値	実測値
0.58	0.79	0.79
0.68	0.98	0.91
0.78	0.98	0.99
0.88	1.2	1.18
0.98	1.39	1.30
1.24	1.9	1.68
1.39	1.89	1.87

OH基による基本振動(2.71 μm)の2倍高調波による吸収が波長1.89 μmに強く現われるが、OD基に置換すると、1.89 μmの吸収が1.87 μmにシフトすることが本発明で製造した光ファイバにより明らかになった。同じく表-1に示したOH基に起因する吸収がそれぞれ長波長側にシフトし、実測値と計算値が一致することが明らかになった。このような結果、OD基が100 ppm含有されても、0.85 μm、1.1 μm、1.5 μm帯に低損失域が存在するようになる。

第2図に示す特性曲線CはOH基が80 ppm含有されており、波長0.85 μmの損失が8.8 dB/Kmであるのに対してOD基が100 ppm含有された特性曲線Bでは2.4 dB/Kmと低損失であり、

80 ppmの損失特性を示したが、OH基を100 ppm含有すると、0.85 μmにおける損失は10～18 dB/Kmに増加する。

前記実施例ではD<sub>2</sub>OによつてOH→OD置換を行つたが、D<sub>2</sub>OをD<sub>2</sub>ガスに換え、D<sub>2</sub>ガス雰囲気を6000分としてOH→OD置換を行つたとこる、D<sub>2</sub>Oの場合の結果と同様な結果が得られた。

以上説明したように、ガラス形成体の集合体である多孔質母材をD<sub>2</sub>OやD<sub>2</sub>雰囲気中で熱処理してアイソトープ置換(OH→OD)を行うことを特徴とする本発明によれば、以下のような利点がある。

(1) 製造した多孔質母材を、透明ガラス化する工程で光ファイバ用母材や透明ガラス体を作製す



特開昭60- 51625 (4)

10 Km以上の長尺ODファイバが作製できる。

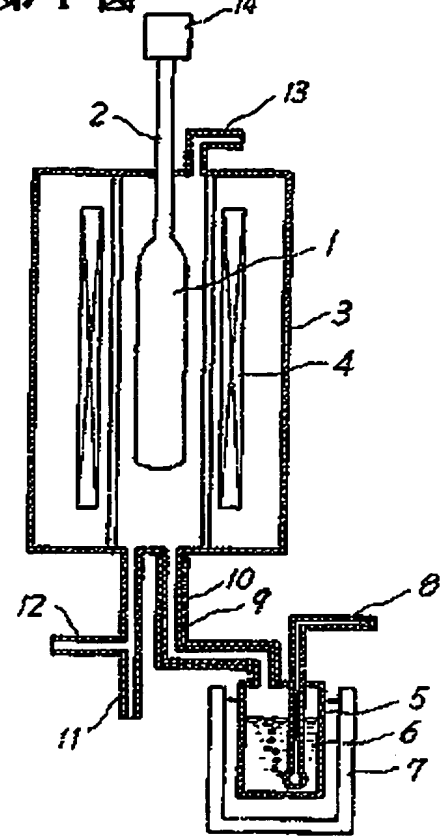
また本発明で明らかになったように、OD重合  
有数の多い光ファイバでも低損失線があり、特に  
波長0.85  $\mu$ m帯の光損失は100 ppm OD以下に  
おいて増加しないことから、耐放射線用ファイバ  
として有益である。さらに本発明は光ファイバ用  
以外の石英ガラスの作製にも適用できる利点があ  
る。

#### 4. 図面の簡単な説明

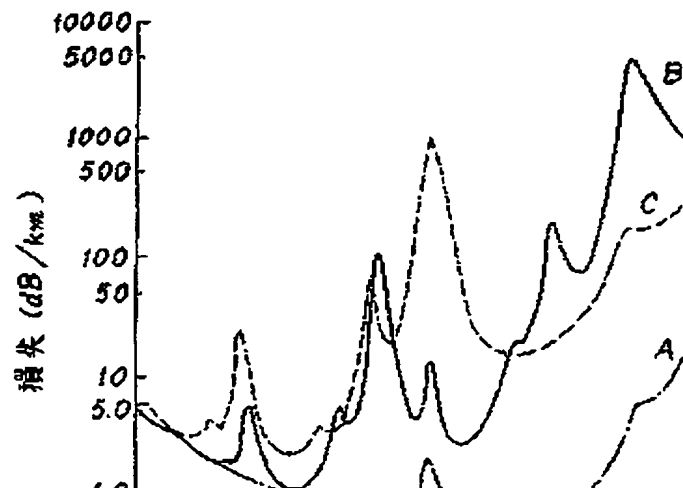
第1図は本発明の一実施例の概略図、第2図は  
本発明により製造したODファイバの損失特性図  
である。

1…ガラス原料、2…出炭材、3…加熱炉本体  
4…熱媒体、5…容器、6… $D_2O$ 、7…温度調節  
器、8…キャリアーガス導入口、9…配管、10  
…ヒータ、11…Heガス導入口、12…脱水剤  
導入口、13…排気口、14…回転および上下移  
動装置。

第1図



第2図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**